

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第 12 条、法施行規則第 56 条)
[PCT36 条及び PCT 規則 70]

REC'D 13 OCT 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 MMW0041113P	今後の手続きについては、様式 PCT/IPEA/416 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 2004/016940	国際出願日 (日. 月. 年) 15. 11. 2004	優先日 (日. 月. 年) 19. 11. 2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C08J3/12, 9/32, C09K3/00		
出願人 (氏名又は名称) 松本油脂製薬株式会社		

- この報告書は、PCT35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第 57 条 (PCT36 条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
 - ☒ 附属書類は全部で 8 ページである。
 - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT 規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)
 - ☐ 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとのこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
 - ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第 II 欄 優先権
- ☐ 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第 IV 欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第 V 欄 PCT35 条 (2) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☒ 第 VI 欄 ある種の引用文献
- ☐ 第 VII 欄 国際出願の不備
- ☐ 第 VIII 欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 10. 05. 2005	国際予備審査報告を作成した日 27. 09. 2005		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J	9 2 6 8
電話番号 03-3581-1101 内線 3457			

様式 PCT/IPEA/409 (表紙) (2004 年 1 月)

第 I 欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 2-4, 7-11, 14-16, 18-22, 24-52 _____ ページ、出願時に提出されたもの

第 1, 5, 6, 12, 13, 17, 23 _____ ページ*, 10, 05, 2005 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ*, _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2-3 4 _____ 項、出願時に提出されたもの

第 _____ 項*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第 1 _____ 項*, 10, 05, 2005 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ 項*, _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1/1 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則 70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-34	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲 1-34	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-34	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1: JP 2001-151895 A (松本油脂製薬株式会社) 2001. 06. 05

文献2: EP 1288727 A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISYA) 2003. 03. 05

文献3: JP 11-269343 A (株式会社イノアックコーポレーション) 1999. 10. 05

請求の範囲 1-10

請求の範囲 1-10に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、熱膨張性微小球を含む気体流体を分散ノズルから噴射し熱膨張性微小球を熱風気流中に分散させ、分散した熱膨張性微小球を膨張開始温度以上に加熱して膨張させることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨張熱膨張性微小球の含有量が極めて低い熱膨張した微粒子を製造できるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲 11-20

請求の範囲 11-20に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、熱膨張した微小球が、凝集粒子が5重量%以下であり且つ25℃における真比重が0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下のものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨張熱膨張性微小球の含有量が極めて低いものであるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲 21-29

請求の範囲 21-29に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則 70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
WO 2004/74396 A1 「E A」	02. 09. 2004	23. 02. 2004	24. 02. 2003

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則 70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

対して進歩性を有する。

文献1には、熱膨張性微小球が、最大膨張温度における膨張倍率が100%超であり、凝集微小球の含有率が5重量%以下であり、25℃における真比重が0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下のものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、外力で破損されにくいものであるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲30及び31

請求の範囲30及び31に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、中空体組成物、中空体成形品が、上記熱膨張した微小球及び／又は熱膨張性微小球を含むものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、成形時の硬化収縮が防止され、経時的な熱へタリが発生しないという有利な効果を発揮する。

請求の範囲32－34

請求の範囲32－34に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、熱膨張性微小球が、ニトリル系単量体20～80重量%とカルボキシル基含有単量体80～20重量%とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られる熱可塑性樹脂からなる外殻と、エーテル構造を有し塩素原子及び臭素原子を含まない炭素数2～10の含弗素化合物を含む発泡剤とから構成されるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、上記熱膨張した微小球、熱膨張性微小球の原料となるものであるという有利な効果を発揮する。

明細書

熱膨張した微小球、その製造方法、熱膨張性微小球および用途

[0001]

技術分野

本発明は、熱膨張した微小球、その製造方法、熱膨張性微小球および用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、凝集微小球や真比重の大きな微小球（所望の熱膨張ができなかった微小球）の含有率が極めて低い熱膨張した微小球およびその製造方法と、凝集微小球や真比重の大きな微小球の含有率が極めて低く、外力で破損しにくく、軽量化を目的とした中空体組成物の成形時に硬化収縮を防止でき、経時的な熱へタリの問題を解消できる熱膨張性微小球と、これらの微小球の用途に関する。

[0002]

本発明において、特定の含弗素化合物を内包する熱膨張性微小球および熱膨張した微小球は、タイヤとリムとの組立体の空洞部分に充填されて、タイヤ受傷時に優れた受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用される。

背景技術

[0003]

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に発泡剤が封入された構造を有する熱膨張性微小球は、一般に熱膨張性マイクロカプセルと呼ばれている。熱可塑性樹脂としては、通常、塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、アクリル系共重合体等が用いられている。また、発泡剤としてはイソブタンやイソペンタン等の炭化水素が主に使用されている（特許文献1参照）。

[0004]

このような熱膨張性マイクロカプセルを加熱膨張させることによって、軽量な中空微粒子（熱膨張した微小球）が得られる。熱膨張性マイクロカプセルを膨張させる方法として、熱膨張性マイクロカプセルの分散液を加熱空気中に噴霧して膨張と乾燥を同時に行う方法が提案されている（特許文献2参照）。しかし、使用した分散機の先端に凝集体が生成する可能性が高く問題がある。

また、発泡剤を含浸させて得られる熱膨張性マイクロカプセルを電気式熱風発生機による熱風で膨張させて、中空微粒子を得る方法が提案されている（特許文献3参照）。その比較例3に記載されているように、発泡剤を内包した熱膨張マイクロカプセルに

封止材、タイヤ内圧付与材として使用される場合に優れた物性を発揮できる熱膨張性微小球および熱膨張した微小球、その熱膨張した微小球の製造方法、その熱膨張した微小球の原料である熱膨張性微小球を提供することである。

[0019]

上記問題点を解決するために、本発明者らが種々検討した結果、以下の(1)～(4)に示した知見を得た。

(1) 乾式で分散状態の良好な特定方法で熱膨張性微小球を熱膨張させて熱膨張した微小球を製造する場合に、熱膨張前後での粒度分布の変動係数の変化を小さくし、原料やわずかに膨張した微小球の量を低くし、凝集微小球の生成を抑制できる。

(2) 上記(1)の製造方法において、膨張条件を制御することによって、ほぼ完全に熱膨張した微小球を製造でき、所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球(すなわち、再膨張開始温度を有する熱膨張した微小球)も製造できる。

(3) 上記(2)で得られた再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球は、これまでにない物性を有した新規な熱膨張性微小球でもある。

(4) 上記(2)の所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球および/または上記(3)の熱膨張性微小球を配合した中空体組成物では、微小球の外殻厚みが比較的厚く、外力で破損しにくい特性を有する。また、これらの微小球が適度な熱膨張性等の特性を有するために、成形時の硬化収縮を防止でき、高温下であっても経時的な熱へタリが発生せず、その寸法安定性が高い。

[0020]

また、特定の含弗素化合物を発泡剤として含む熱膨張性微小球及び熱膨張した微小球は、以下に示す(5)～(8)に示した知見を得た。

[0021]

(5) 難燃性という点からは含弗素化合物が好まれる。また、タイヤとリムとの組立体に充填することにより、タイヤ受傷時にも走行可能なタイヤに応用することを検討した場合、上記特定方法で熱膨張性微小球を熱膨張させて得られる熱膨張した微小球では、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時も走行可能である。

(6) タイヤ受傷時にタイヤ内圧が低下した際にも走行可能なタイヤとリムとの組立体において、熱膨張性微小球を上記特定方法でほぼ完全に膨張させて得られる熱膨張した微小球と同様に、熱膨張性微小球の膨張の程度を加減して得られる、再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球も用いることができる。特に、この再膨張できる余

力を有する熱膨張した微小球では、所望の高温になって初めて再膨張する物性を有することが望ましい。最近は特に、高温環境下においても通常走行が可能であることが求められている。また、タイヤが受傷し、タイヤ内圧が低下した場合に、速やかに再膨張し走行可能なタイヤ内圧を付与する物性を有することも望ましい。

[0022]

(7) 再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球を構成する熱可塑性樹脂が、ニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られる場合に、所望の高温で再膨張し始めることができる。

(8) 再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球が、その外殻の外表面に特定の熱融着防止剤が付着している場合に、タイヤ受傷時に、速やかにタイヤ受傷部を封止し、高いタイヤ内圧付与機能を示す。

[0023]

これらの(1)～(8)の知見から、以下に詳説する本発明に到達した。

すなわち、本発明にかかる第1の熱膨張した微小球の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む。

[0024]

本発明にかかる第2の熱膨張した微小球の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む。

[0025]

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱し

[0043]

架橋剤としては、特に限定はないが、たとえば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、PEG#600ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート等のジ(メタ)アクリレート化合物を挙げることができる。これらの架橋剤は、1種または2種以上を併用してもよい。

[0044]

架橋剤の重量割合については、特に限定はないが、架橋の程度、外殻に内包された発泡剤の内包保持率、耐熱性及び熱膨張性を考慮すると、単量体混合物に対して、好ましくは0.01~5重量%であり、さらに好ましくは0.05~3重量%である。

[0045]

重合開始剤については、特に限定はなく、公知の重合開始剤を用いることができる。たとえば、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエー

ト、クミルパーオキシネオデカノエート、ジー n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジー sec -ブチルパーオキシジカーボネート、ジー2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアリルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物; 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。重合開始剤は、ラジカル重合性単量体に対して可溶な油性の重合開始剤が好ましい。

[0046]

原料微小球は、従来公知の熱膨張性マイクロカプセルの製造方法で使用される種々の手法を用いて製造することができる。

すなわち、ラジカル重合性単量体、任意に架橋剤および重合開始剤含む単量体混合物を発泡剤と混合し、得られた混合物を適当な分散安定剤等を含む水系懸濁液中で懸濁重合させる方法等である。

[0047]

水系における分散安定剤としては、コロイダルシリカ、コロイダル炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、アルミナゾル等が挙げられる。分散安定剤は、単量体混合物に対して0.1~20重量%の割合で使用されるのが好ましい。その他に、分散安定補助剤として、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等の高分子タイプの分散安定補助剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム等の陽イオン界面活性剤、アルキル硫酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等の両イオン性界面活性剤等の各種乳化剤を用いてもよい。分散安定補助剤

ハイスピードミキサー（株式会社深江製）、ニューグラマシン（株式会社セイシン企業製）等を用いてもよい。

[0061]

なお、原料微小球は、例えば、そのままタイヤとリムとの組立体内部に充填し、原料微小球の膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させて、体積保持材として使用することができる。また、そのまま、自動車等の塗料の軽量化充填剤、壁紙や衣服装飾用の発泡インク用発泡粒子、樹脂組成物軽量化のための発泡材等の用途に使用してもよい。

[0062]

b. 熱膨張した微小球の製造方法

本発明にかかる熱膨張した微小球の第1の製造方法は、上記で説明した原料微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程（噴射工程）と、前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程（分散工程）と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程（膨張工程）とを含む製造方法である。

[0063]

この製造方法は、例えば、図1に示した発泡工程部を備えた製造装置を用いて行うことができる。

この発泡工程部は、出口に分散ノズル4を備え且つ中央部に配置された気体導入管（番号表記せず）と、分散ノズル4の下流部に設置された衝突板5と、気体導入管の外周囲に間隔を空けて配置された過熱防止筒3と、過熱防止筒3の外周囲に間隔を空けて配置された熱風ノズル1とを備える。発泡工程部においては、気体導入管内の矢印方向に熱膨張性微小球を含む気体流体6が流されており、気体導入管と過熱防止筒3との間に形成された空間には、熱膨張性微小球の分散性の向上および気体導入管と衝突板の過熱防止のための気体流7が矢印方向に流されており、さらに、過熱防止筒3と熱風ノズル1との間に形成された空間には、熱膨張のための熱風流8が矢印方向に流されている。ここで、熱風流8と気体流体6と気体流7とは、通常、同一方向の流れであるが、必ずしも同一方向でなくてもよい。過熱防止筒3の内部には、冷却のために、冷媒流2が矢印方向に流されている。

真比重の分布)の均一性が高い。すなわち、得られた熱膨張した微小球に含まれる凝集微小球の生成をできるだけ抑制することができ、しかも、原料やわずかに膨張した微小球の含有率を極めて小さくすることができる。

[0083]

得られた熱膨張した微小球は、例えば、タイヤとリムとの組立体内部に充填することにより、タイヤが受傷して、タイヤ内圧が低下した際に、タイヤ受傷部封止材および／またはタイヤ内圧付与材として使用することができる。

ここで、タイヤ受傷部封止材とは、タイヤが受傷し、受傷部から内部充填気体が漏洩し始めると、原料微小球または熱膨張した微小球が充填気体の流れに乗って即座に受傷部に密集し、受傷部を瞬時に封止し得るものを意味する。また、タイヤ内圧付与材とは、タイヤが受傷して、タイヤ受傷部封止材で受傷部を封止した後に、内圧低下によりタイヤが撓むことによって気体体積の減少したタイヤ内で、原料微小球または熱膨張した微小球同士が擦れあい、その摩擦によって温度が上昇した際に、原料微小球または熱膨張した微小球の膨張開始温度に達すると、原料微小球または熱膨張した微小球が膨張して、タイヤ内圧を上昇させ得るものを意味する。

[0084]

通常、車等の走行時に、その回転運動によりタイヤ内に充填された熱膨張した微小球同士またはタイヤ内壁ゴムと熱膨張した微小球との接触等により熱膨張した微小球の温度が上昇することがある。タイヤが受傷していない状態で走行中に熱膨張した微小球が膨張開始温度に達すると、熱膨張した微小球が膨張し始め、タイヤが受傷したときにタイヤ内圧付与機能が発揮されなくなるおそれがある。さらに、高速走行時には、タイヤが受傷したときのタイヤ内圧付与機能が発揮されなくなる危険性が、通常走行時よりも高くなる。

しかし、本発明の製造方法で得られる熱膨張した微小球を、タイヤ内に充填して使用する場合には、後述するように、通常内圧走行性能評価及び通常内圧高速走行性能評価において、良好な評価結果を得ることができる。

[0085]

B. 熱膨張した微小球

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が1～100 μ mである熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱し

請求の範囲

1. (補正後) 熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、

前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、

分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む、

熱膨張した微小球の製造方法。

2. 前記気体導入管および／または衝突板が過熱防止機能を備える、請求項1に記載の熱膨張した微小球の製造方法。

3. 熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、

分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む、

熱膨張した微小球の製造方法。

4. 前記熱膨張性微小球が前記外殻の外表面に付着した微粒子充填剤からさらに構成され、前記微粒子充填剤の平均粒子径が付着前の熱膨張性微小球の平均粒子径の $1/10$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

5. 得られた熱膨張した微小球を、その外殻を溶解させない液状有機化合物で湿潤させる工程をさらに含む、請求項1～4のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

6. 前記熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有しないように、前記熱膨張性微小球の膨張条件が制御される、請求項1～5のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製